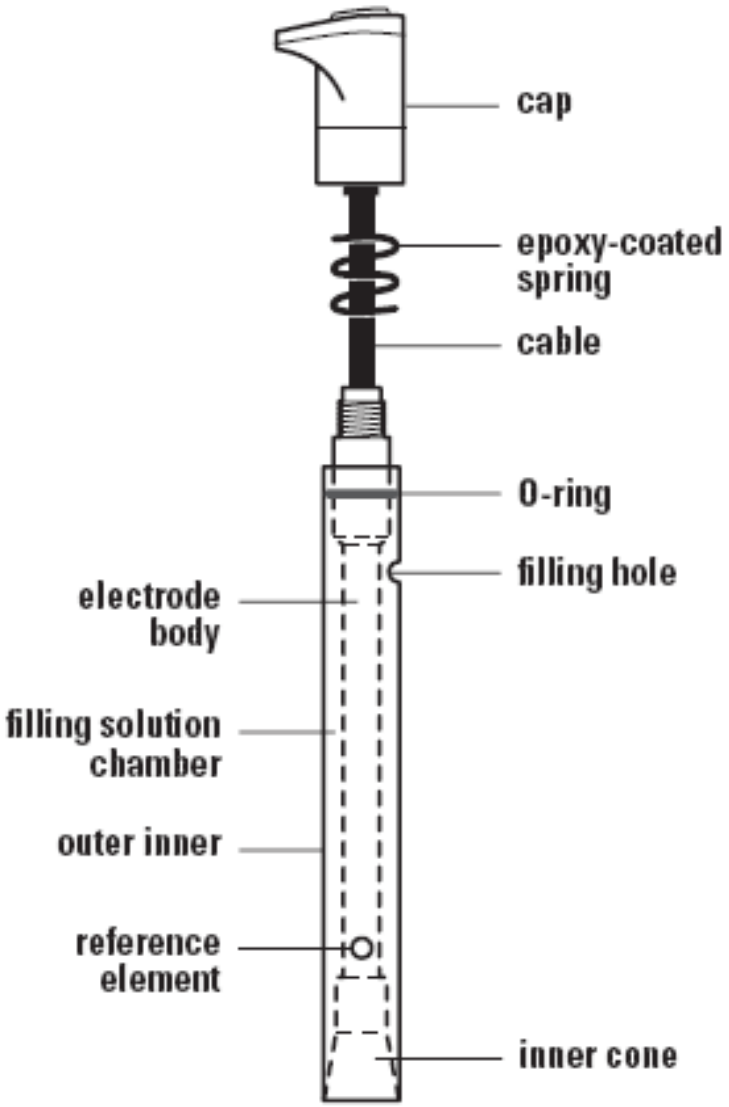
Mode d'emploi abrégé
Electrode spécifique combinée Sure Flow Fluorures
9609BNWP

Fisher Scientific
Part of Thermo Fisher Scientific

Belgique / België	tél 056 260 260	fax 056 260 270	be.fisher@thermofisher.com	www.be.fishersci.com
España	tfno 91 380 67 10	fax 91 380 85 02	es.fisher@thermofisher.com	www.es.fishersci.com
France	tél 03 88 67 53 20	fax 03 88 67 11 68	fr.commande@thermofisher.com	www.fr.fishersci.com
Italia	tel 02 953 28 258	fax 02 953 27 374	it.fisher@thermofisher.com	www.it.fishersci.com
Netherlands	tel 020 487 70 00	fax 020 487 70 70	nl.info@thermofisher.com	www.nl.fishersci.com
Portugal	tel 21 425 33 50	fax 21 425 33 51	pt.fisher@thermofisher.com	www.pt.fishersci.com
Suisse / Switzerland	tél 056 618 41 11	fax 056 618 41 41	info.ch@thermofisher.com	www.ch.fishersci.com

Pour plus de détails, merci de bien vouloir consulter le mode d'emploi complet fourni avec l'électrode


cap
epoxy-coated spring
cable
O-ring
filling hole
electrode body
filling solution chamber
outer inner
reference element
inner cone

Matériel nécessaire

1. Ionomètre Thermo Scientific Orion, tel que le 4-Star pH/ISE ou le 5-Star pH/ISE/DO/Cond ou Dual Star pH/ISE

2. Electrode spécifique Fluorures Thermo Scientific Orion 9609BNWP

3. Agitateur magnétique ou la sonde agitateur Orion, Cat. No. 096019. La sonde agitateur Orion peut être utilisée avec les instruments de paillasse 3-Star, 4-Star, 5-Star et Dual Star.

4. Fioles jaugées, éprouvettes et béchers.
Du matériel en plastique est fortement recommandé pour l'analyse des fluorures.

5. Eau distillée ou désionisée.

6. Solution de remplissage pour électrode fluorures. Utiliser la solution Résultats Optimum A, Cat. No. 900061 (fournie)

7. Etalons de calibration Fluorures.

Cat. No.	Description
940906	0,1 M NaF, flacon de 475 ml
940907	100 ppm F^-, flacon de 475 ml
040908	10 ppm F^- avec TISAB II, flacon de 475 ml
040907	2 ppm F^- avec TISAB II, flacon de 475 ml
040906	1 ppm F^- avec TISAB II, flacon de 475 ml

8. Total Ionic Strength Adjustment Buffer (TISAB), qui ajuste la force ionique, décomplexe les ions fluorures et ajuste le pH de la solution.

Cat. No.	Description
940909	TISAB II, flacon de 3.8 l
940999	TISAB II, 4 flacons de x 3.8 l
940911	TISAB III concentré, flacon de 475 ml

TISAB Basses Teneurs

Pour utiliser dans des échantillons contenant moins de 0,4 ppm (2×10^{-5} M) de fluorures et sans présence d'agents complexant les fluorures tels que le fer ou l'aluminium.

Pour préparer le TISAB basse teneur: Mettre 500 ml d'eau distillée dans un bêcher de 1 litre. Ajouter 57 ml d'acide acétique glacial et 58 g de chlorure de sodium de qualité analyse dans le becher. Placer le bêcher dans un bain d'eau pour le refroidir. Placer une électrode de pH calibrée dans la solution et ajouter lentement du NaOH 5 M jusqu'à ce que le pH soit entre 5,0 et 5,5. Refroidir la solution à la température ambiante. Verser la solution dans une fiole jaugée de 1 litre et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Tous les réactifs doivent être aussi purs que possible pour minimiser le taux de fluorures du tampon.

Utiliser des volumes égaux TISAB basse teneur et d'étalons ou d'échantillons avant la mesure.

TISAB IV
Le TISAB IV va complexer plus de 100 ppm de fer (Fe^{3+}) ou d'aluminium en présence de 1 ppm de fluorures. En présence de 200 ppm de fer ou d'aluminium, l'erreur de mesure de fluorures à 1 ppm sera d'environ de 5%
Pour préparer le TISAB IV: Mettre 500 ml d'eau distillée dans une fiole jaugée de 1 litre. Ajouter 84 ml d'acide Chlorhydrique concentré (36 à 38%), 242 g de TRIS (Hydroxyméthyl Aminométhane) et 230 g de Sodium Tartrate (Na2C4H406-2H2O). Agiter pour dissoudre et refroidir à la température ambiante. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Utiliser des volumes égaux TISAB IV et d'étalons ou d'échantillons avant la mesure.

Préparation de l'électrode
Enlever le capuchon en caoutchouc couvrant le bout d'électrode et le mettre de côté pour le stockage. Remplir la chambre externe avec la solution Orion No. 900061.
Remplissage
1. Soulever le bec dans une position verticale.
2. Insérer le bec dans le trou de la chambre externe et ajouter un peu de solution. Incliner l'électrode pour humidifier le joint au dessus et remettre l'électrode en position verticale.
3. En tenant l'électrode par le corps avec une main, utiliser le pouce pour appuyer sur le chapeau d'électrode, en permettant à la solution de remplissage de vidanger pour mouiller le cône intérieur.
4. Libérer la douille. Si la douille ne revient pas à sa position originale immédiatement, vérifier que le joint torique est assez humide et répéter les étapes 2 à 4 jusqu'à ce que la douille soit revenue à la position originale.
5. Ajouter la solution remplissage jusqu' au trou.
NOTE: Ajouter de la solution de remplissage chaque jour avant utilisation. La solution devrait au moins être à un pouce au-dessus du niveau de l'échantillon dans le bêcher pour assurer un débit approprié. Le trou de remplissage devrait toujours être ouvert pendant les mesures.

Contrôle de l'électrode (Pente)
Ce sont des instructions générales, qui peuvent être employées avec la plupart des appareils pour vérifier d'électrode. Voir les différents manuels d'instruction pour une information plus spécifique.
Cette procédure mesure la pente d'électrode. La pente est définie comme le changement en millivolts observés avec chaque changement de dix fois de concentration. L'obtention de la valeur de pente fournit le meilleur moyen pour vérifier l'électrode.
1. Si l'électrode a été stockée sèche, préparer l'électrode comme décrit dans le chapitre préparation de l'électrode.
2. Brancher l'électrode à l'appareil. Positionner l'appareil en mode mV.
3. Mettre 50 ml d'eau distillée et 50 ml de TISAB II dans un bêcher de150 ml. Agiter vigoureusement.
En cas d'utilisation de TISAB III, mettre 90 ml d'eau distillée et 10 ml de TISAB III dans un bêcher de150 ml. Agiter vigoureusement.
4. Rincer l'électrode avec de l'eau distillée et la placer dans la solution préparée à l'étape 3, ci-dessus.
5. Choisir 0,1 M de Fluorures ou 100 ppm de Fluorures. Pipeter 1 ml de l'étalon sélectionné dans le becher. Bien agiter. Quand une valeur stable est obtenue, enregistrer le potentiel de l'électrode en millivolts.
6. Pipeter 10 ml du même étalon dans le même becher. Bien agiter. Quand une valeur stable est obtenue, enregistrer le potentiel de l'électrode en millivolts.
7. La différence entre le premier et le deuxième potentiel est la pente de l'électrode. La différence devrait être dans la plage 54-60 mV quand la température est entre 20 et 25℃.

Conditions d'échantillon
Le corps époxy des électrodes fluorures est résistant à l'attaque des solutions inorganiques
Les électrodes peuvent être utilisées de manière ponctuelle dans des solutions contenant du méthanol benzène ou de l'acétone.
Les échantillons et les étalons doivent être à la même température.
La température doit être inférieure à 100℃.
Dans toutes les procédures analytiques, le TISAB doit être ajouté à tous les échantillons et étalons avant mesures.

Conseils de mesure
- Pipeter 50 ml de TISAB II pour 50 ml d'étalon ou d'échantillon,
  ou
- 10 ml de TISAB III pour 90 ml d'étalon ou d'échantillon.
- Une fois que TISAB II ou TISAB III est choisi, il devrait être ajouté à tous les échantillons et étalons avec les même rapport de dilution.
- Agiter tous les étalons et échantillons uniformément pendant la mesure.
- Toujours utiliser des étalons fraîchement préparés.
- Toujours rincer l'électrode avec de l'eau désionisée entre deux mesures. La secouer après rinçage pour enlever l'eau et éviter le transfert de solution. Ne pas essuyer ou ne pas frotter l'élément sensitif.
- utiliser tous les échantillons et étalons à la même température pour des mesures précises.
- Placer une plaque isolante entre l'agitateur et le bêcher pour éviter les erreurs de mesures liées au transfert de chaleur à l'échantillon.
- Vérifier la calibration toutes les 2 heures en plaçant l'électrode dans un étalon fraîchement préparé. Si la valeur a changé de plus de 2%, recalibrer.
- Après immersion dans la solution, vérifier que l'électrode n'a pas de bulles d'air sur la surface et les enlever par agitation dans la solution.
- Pour des échantillons avec une force ionique élevée, préparer des étalons avec une composition semblable à celle de l'échantillon.
- Des solutions très acides ou très alcalines doivent être ajustées à pH 5-6 avant ajout du TISAB.
- Oter le bouchon du trou de remplissage pendant les mesures pour assurer un écoulement uniforme de l'électrolyte.
- Si l'électrode est utilisée dans des échantillons sales ou visqueux ou si sa réponse devient lente, la vider complètement, maintenir la jonction ouverte et rincer la jonction avec de l'eau désionisée. Enlever toute l'eau de l'électrode et la remplir avec la solution de remplissage fraîche. Presser la tête de l'électrode pour laisser sortir quelques gouttes de la solution de remplissage puis refaire le niveau de solution.

Conservation de l'électrode
9609 BNWP Electrode combinée Fluorures
Pour le stockage entre les mesures et jusqu'à une semaine, stocker l'électrode dans une solution de chlorure de potassium 4 M contenant des fluorures. La concentration en fluorure de la solution de stockage devrait être à peu près celle du dernier étalon utilisé. Ne pas ajouter TISAB à la solution de stockage. On ne devrait pas permettre à la solution de remplissage de l'électrode de s'évaporer, car il en résulterait une cristallisation.
Pour un stockage plus long qu'une semaine, vidanger l'électrode, rincer la chambre avec de l'eau distillée et stocker l'électrode sèche avec le capuchon de protection de *la membrane*.

Maintenance de l'électrode

Polissage de la membrane des électrodes combinées fluorures

La membrane des électrodes peut, au fil du temps, s'encrasser et engendrer une dérive, une mauvaise reproductibilité et une perte de réponse pour les échantillons basse teneurs. L'électrode peut être régénérée en nettoyant la membrane avec du dentifrice fluoré.

1. Tenir l'électrode avec la membrane vers le haut.
2. Placer un peu dentifrice et quelques gouttes d'eau distillée sur la membrane.
3. Polir avec une légère pression du doigt sur la membrane.
4. Rincer l'électrode avec de l'eau distillée et la mettre dans un étalon à 1 ppm ou 10^{-4} M de fluorures pendant environ dix minutes.

Rinçage de l'électrode combinée fluorures 9609BNWP

Si l'espace entre le corps d'électrode et le cône intérieur est obstrué par de l'échantillon ou un précipité, rincer avec de la solution de remplissage ou de l'eau distillée.

1. Tenir le corps d'électrode avec une main et utiliser votre pouce pour appuyer sur la tête de l'électrode pour vidanger la chambre.
   Appuyer sur la tête jusqu'à ce que toute la solution de remplissage soit évacuée.
2. Remplir électrode de l'eau distillée et puis appuyer sur la tête jusqu'à ce que toute l'eau se soit écoulée la chambre.
3. Remplir électrode de solution de remplissage fraîche jusqu' au trou de remplissage. Appuyer sur la tête pour permettre à quelques gouttes de solution de s'évacuer. Puis refaire le niveau

Calibration Directe

Installation

1. Préparer l'électrode comme décrit dans le chapitre "Préparation de l'électrode"
2. Relier l'électrode à l'appareil
3. Préparer au moins 2 étalons de valeurs encadrant la plage de mesure suppose et d'une différence de concentration d'une décade. Les étalons peuvent être préparées dans n'importe quelle unité de concentration pour satisfaire à l'exigence particulière de l'analyse. Tous les étalons devraient être à la même température que les échantillons. Pour plus de détails sur l'influence de la température sur l'électrode, se référer au chapitre "Influence de la température".

Méthode des dilutions

La méthode des dilutions est la méthode la plus efficace pour la préparation des étalons. C'est une technique pour préparer une série d'étalons séquentiellement. Un premier étalon est dilué, en utilisant de la verrerie volumétrique, pour préparer un deuxième étalon. Le deuxième étalon est également dilué pour préparer le troisième étalon, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la gamme désirée des étalons ait été préparée.

1. Pour préparer un étalon à 10^{-2} M NaF (190 ppm de Fluorures)- Pipeter 10 ml d'étalon NaF 0,1 M dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau désionisée et bien agiter.
2. Pour préparer un étalon à 10^{-3} M NaF (19 ppm de Fluorures)- Pipeter 10 ml de l'étalon 10^{-2} M NaF dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau désionisée et bien agiter.
3. Pour préparer un étalon à 10^{-4} M NaF (1,9 ppm de Fluorures)- Pipeter 10 ml de l'étalon 10^{-3} M NaF dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau désionisée et bien agiter.

Etalons Fluorures avec TISAB II

Les étalons 10 ppm Fluorures avec TISAB II (art. No. 040908), 2 ppm Fluorures avec TISAB II (art. No. 040907) et 1 ppm Fluorures avec TISAB II (art. No. 040906), n'ont pas besoin d'ajout de TISAB II car celui-ci est déjà inclus.

Ajouter 50 ml de TISAB II à chaque 50 ml d'échantillon pour conserver le ratio de dilution de TISAB II selon les étalons.

Calibration directe avec un instrument en mode ISE

Note: se référer au mode d'emploi de l'instrument pour plus d'informations spécifiques

1. Prélever 50 ml de l'étalon le moins concentré et 50 ml de TISAB II et les mettre dans un bêcher de 150 ml. Bien mélanger la solution.
2. Rincer l'électrode ave de l'eau désionisée, la sécher et la placer dans le bécher avec l'étalon le moins concentré. Attendre une valeur stable, puis régler l'instrument pour afficher la valeur de l'étalon, comme indiqué dans le mode d'emploi de l'appareil.
3. Prélever 50 ml de l'étalon le plus concentré et 50 ml de TISAB II et les mettre dans un second bêcher de 150 ml. Bien mélanger la solution.
4. Rincer l'électrode ave de l'eau désionisée, la sécher et la placer dans le bécher avec l'étalon le plus concentré. Attendre une valeur stable, puis régler l'instrument pour afficher la valeur de l'étalon, comme indiqué dans le mode d'emploi de l'appareil.
5. Enregistrer la valeur de la pente. La pente devrait être entre -54 et -60 mV quand les étalons sont entre 20-25℃.
6. Prélever 50 ml de l'échantillon et 50 ml de TISAB II et les mettre dans un bêcher propre de 150 ml. Bien mélanger la solution.
7. Rincer l'électrode ave de l'eau désionisée, la sécher et la placer dans le bécher avec l'échantillon. La concentration de l'échantillon sera affichée directement sur l'écran de l'appareil.

Note: En cas d'utilisation de TISAB III, ajouter 5 ml de TISAB III aux 50 ml d'étalon ou d'échantillon dans les étapes 1, 3 et 6.

Mesures basses teneurs

Ces procédures sont pour des solutions basses teneurs qui ne contiennent pas d'agents complexant des fluorures et ont une concentration en fluorure de moins de 2 x de 10^{-5} M (0,38 ppm). Pour des solutions basses teneurs en fluorures mais avec une concentration ionique totale importante, suivre la même procédure en préparant une solution d'étalonnage ayant une composition semblable à celle de l'échantillon. Des mesures précises exigent que les conditions suivantes soient réunies:

- Un temps adéquat doit être déterminé pour la stabilisation de l'électrode. Un temps de réponse plus long sera nécessaire pour les mesures basses teneurs.
- Agiter tous les étalons et échantillons à la même vitesse.
- Toujours utiliser le TISAB basse teneur pour les étalons et les échantillons.

Caractéristiques de l'électrode

Réponse de l'électrode

Le tracé du potentiel de l'électrode en fonction de la concentration sur du papier semi-logarithmique donne une droite avec une pente d'environ 54 à 60 millivolts par changement de décade de concentration. Voir figure 2.

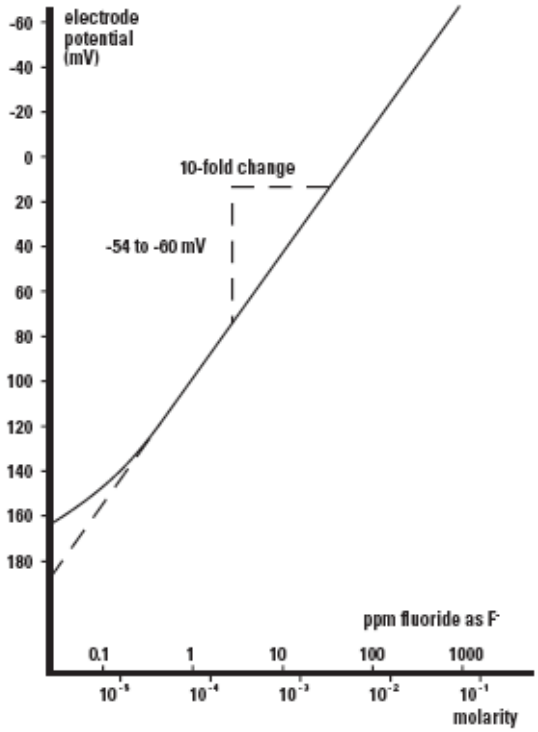


Figure 2: Courbe de calibration caractéristique

Le temps de réponse de l'électrode, le temps pour atteindre 99% du potentiel stable, varie de quelques secondes pour les solutions concentrées à plusieurs minutes en limite de détection. Voir figure 4.

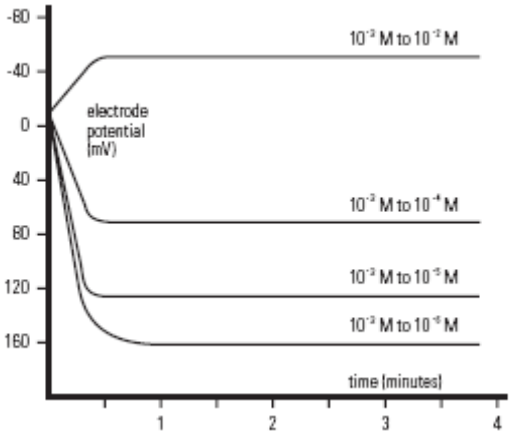


Figure 4 Réponse typique de l'électrode aux changements de concentration en NaF

Reproductibilité
La reproductibilité est limitée par des facteurs tels que les fluctuations de température, la dérive et le bruit de fond. Dans la plage de mesure de l'électrode, la reproductibilité est indépendante de la concentration. Avec des calibrations toutes les heures, des reproductibilités pour des mesures directes à ± 2% peuvent être obtenues.

Limites de détection
Dans des solutions neutres, des concentrations en fluorures jusqu'à 10^{-6} M (0,02 ppm) peuvent être mesurées. Cependant, un soin particulier doit être pris pour des mesures inférieures à 10^{-5} M pour éviter toute contamination de l'échantillon. La limite supérieure de détection est une solution saturée en fluorures.

Influence de la température
Puisque les potentiels de l'électrode sont dépendants des changements de température, les échantillons et étalons devraient être à ± 1 ℃ les uns des autres.
Pour une concentration à 10^{-3} M de fluorures, une différence de température de 1℃ entraîne une erreur de 2%
Le potentiel absolu de l'électrode de référence change lentement avec la température en raison des équilibres de solubilité desquels dépend l'électrode
La pente de l'électrode de fluorure change également avec la température, comme indiqué par le facteur S dans l'équation de Nernst. Des valeurs de l'équation de Nernst pour l'ion de fluor sont indiquées dans le tableau 5. Si la température change, l'instrument et l'électrode doivent être recalibrés.

Table 5 Pente théorique en fonction des valeurs de Température

Température (℃)	Pente (mV)
0	- 54.2
10	- 56.2
20	- 58.2
25	- 59.2
30	- 60.1
40	- 62.1
50	- 64.1

L'électrode peut être utilisée entre 0 et 100 ℃, à condition que l'équilibre de température soit obtenu. Pour une utilisation à des températures très différentes de la température ambiante, des temps d'équilibre de plus d'une heure sont recommandés. L'électrode doit être utilisée seulement ponctuellement dans des solutions à des températures supérieures à 80 ℃.

Interférences
La plupart des cations et anions n'interfèrent pas avec la réponse de l'électrode de fluorures. Les anions généralement associés aux fluorures, tels que Cl^-, Br^-, I^-, $S0_4^{2-}$, $HC0_3^-$, $P0_4^{3-}$et acétate, n'interfèrent pas. L'ion OH^- créé une interférence, voir la section : influence du pH. Quelques anions, tels que $C0_3^{2-}$ou $P0_4^{3-}$, rendent l'échantillon plus basique, ce qui augmente l'interférence des OH^-, mais ne sont pas une interférence directe à l'électrode.

Influence du pH
Dans les solutions acides de pH inférieur à 5, des complexes les ions hydrogène complexes une partie des fluorures dans la solution, formant de l'acide fluorhydrique HF et l'ion HF_2^-. Le schéma 5 montre la proportion d'ions de fluor libre dans les solutions acides.
L'ion d'hydroxyde interfère avec la réponse de l'électrode fluorures quand la concentration en l'hydroxyde est un dixième plus grand que la concentration de l'ion fluor présent.

Par exemple, à pH 7, quand la concentration en hydroxyde est 10^{-7} M
ou moins, il n'y a aucune interférence avec les mesures de fluorures. À pH 10, où la concentration en hydroxyde est 10^{-4} M, il n'y a aucune erreur pour une concentration en fluorures de 10^{-2} M, une erreur d'environ10% pour une concentration en fluorures de 10^{-4} M et une erreur considérable pour une concentration en fluorures de 10^{-5} M. Voir figure 6.
L'addition de TISAB II ou III dans les étalons et les échantillons tamponnera le pH entre 5,0 et 5,5 pour éviter les interférences de l'hydroxyde ou la formation de complexes d'hydrogène de fluorure. Les TISAB IV ajuste le pH à environ 8,5, et ne devrait pas être utilisé pour des mesures très basses teneurs.

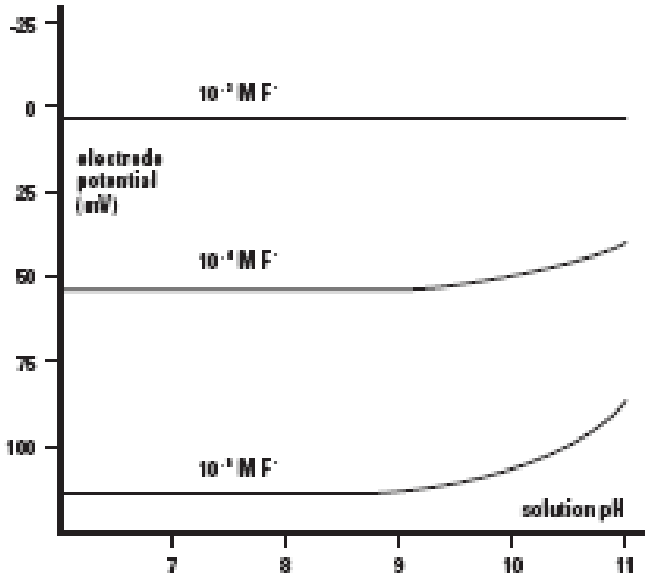


Figure 6. Réponse de l'électrode en solutions alcalines

Complexes
Les ions fluorures complexent avec l'aluminium, le silicium, le fer (+3), et d'autres cations polyvalents ainsi qu'avec les ions hydrogène. L'ampleur de la complexation dépend de la concentration de l'agent complexant, de la concentration totale en ions fluorures et du pH de la solution, et de la concentration ionique de la solution.

Les TISAB II et III contiennent un réactif, CDTA, qui complexe préférentiellement l'aluminium ou le fer dans l'échantillon. Dans un échantillon de fluorure à 1 ppm, les TISAB II ou III complexent environ 5 ppm d'aluminium ou de fer. Des concentrations plus importantes en aluminium ou en fer peuvent être complexés en utilisant du TISAB IV.

Problèmes
Suivre une procédure systématique pour isoler le problème. Le système de mesure peut être divisé en quatre composants pour faciliter le dépannage en: instrument, électrode, échantillon/application et technique.
Instrument
L'appareil est le plus facile des composants à éliminer comme cause possible d'erreurs. Les instruments Thermo Scientific Orion comportent une procédure interne de contrôle. Consulter le mode d'emploi.
Electrode
1. Rincez soigneusement l'électrode avec de l'eau distillée.
2. Vérifiez les performances de l'électrode en effectuant un contrôle selon la procédure décrite dans le chapitre "Contrôle de l'électrode (Pente)".
3. Si l'électrode échoue à cette procédure, revoir le chapitre "conseils". Nettoyer soigneusement l'électrode comme indiqué dans la section Maintenance pour électrode. Évacuez l'eau et remplissez l'électrode avec une nouvelle solution de remplissage.
4. Répétez la procédure à suivre décrite dans le chapitre "Contrôle de l'électrode (Pente)".
5. Si l'électrode passe de la procédure, mais les problèmes de mesure persistent, l'échantillon peut contenir des interférences ou des agents complexants ou de la technique n'est peut-être pas bonne.
Technique
Si le problème persiste, revoir les procédures d'exploitation. Revoir les chapitres "calibration" et "mesures" afin de vous assurer que la technique a été respectée. Vérifiez que la concentration supposée est dans la limite de détection de l'électrode.
Vérifiez la méthode d'analyse pour la compatibilité avec votre échantillon. Les mesures directes ne sont pas toujours la meilleure méthode. Si une grande quantité d'agents complexants sont présents, la méthode des ajouts connus peut être une meilleure méthode. Si l'échantillon est visqueux, plus la méthode analate peut résoudre le problème. Pour des échantillons basses teneurs, suivre la procédure pour mesures de faible teneurs.
Note: Consulter le mode d'emploi détaillé pour les techniques incrémentales (Ajouts connus et Analate)

Caractéristiques
Plage de concentration
10-6 M (0.02 ppm) à saturation
Plage de pH
pH 5-7 à 10-6 M (0.02 ppm F^-)
Plage de temperature
0 à 80 ℃ utilisation continue,
80 à 100 ℃ utilisation ponctuelle
Impédance électrode
150 à 200 K Ω
Reproductibilité
± 2%
Volume minimum d'échantillon
5 ml dans un bécher de 50 ml
Dimensions– 9609BNWP et 960900
Diamètre du corps: 13 mm
Diamètre de la tête: 16 mm
Longueur de câble: 1 mètre
* Caractéristiques susceptibles d'être modifiées sans préavis